

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

09 / 508725
PCT/KR 98/00372

14. 12. 1998.

대한민국특허청 S
KOREAN INDUSTRIAL
PROPERTY OFFICE

별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

REC'D	29 DEC 1998
WIPO	PCT

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Industrial
Property Office.

출원번호 : 1997년 특허출원 제61767호
Application Number

출원년월일 : 1997년 11월 21일
Date of Application


출원인 : 한국과학기술연구원
Applicant(s)



1998년 11월 23일

특허청

COMMISSIONER



특허출원서

【출원번호】 97-061767

【출원일자】 1997/11/21

【국제특허분류】 H01J 37/00

【발명의 국문명칭】 플라즈마를 이용한 재료표면상의 다양한 특성의 고분자 합성방법

【발명의 영문명칭】 FABRICATION TECHNOLOGY OF VARIOUS POLYMER THIN FILMS ON THE MATERIAL SURFACE BY OPTIMUM CONDITION OF PLASMA DISCHARGE

【출원인】

【국문명칭】 한국과학기술연구원

【영문명칭】 Korea Institute of Science and Technology

【대표자】 박원훈

【출원인코드】 37500048

【출원인구분】 각급 시험 연구기관

【우편번호】 136-130

【주소】 서울특별시 성북구 하월곡동 39-1

【국적】 KR

【대리인】

【성명】 박장원

【대리인코드】 F055

【전화번호】 02-549-6934

【우편번호】 135-010

【주소】 서울특별시 강남구 논현동 200

【발명자】

【국문성명】 고석근

【영문성명】 KOH , Seok-Keun

【주민등록번호】 580503-1038024

【우편번호】 136-130

【주소】 서울특별시 성북구 하월곡동 키스트 아파트 9721

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 정형진

【영문성명】 JUNH, Hgung Jin

【주민등록번호】 401112-1024619

【우편번호】 130-010

【주소】 서울특별시 동대문구 청량리동 235-1 미주 아파트 5-401

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 최원국

【영문성명】 CHOI, Won Kook

【주민등록번호】 620716-1068111

【우편번호】 158-755

【주소】 서울특별시 양천구 목5동 목동아파트 5동 401호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김기환

【영문성명】 KIM, Ki Hwan

【주민등록번호】 710605-1119938

【우편번호】 139-051

【주소】 서울특별시 노원구 월계1동 492-1 우남아파트 나동 204호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 하삼철

【영문성명】 HA, SamChul

【주민등록번호】 580202-1918734

【우편번호】 641-041

【주소】 경상남도 창원시 용호동 롯데아파트 13동 201호

【국적】 KR

【발명자】

【국문성명】 김철환

【영문성명】 KIM, CheolHwan

【주민등록번호】 690203-1913011

【우편번호】 641-100

【주소】 경상남도 창원시 대방동 개나리아파트 204동 905호

【국적】 KR

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다.

대리인

박장원 (인)

【심사청구】 특허법 제60조의 규정에 의하여 위와 같이 출원심사를 청구합니다.

대리인

박장원 (인)

【수신처】 특허청장 귀하

【수수료】

【기본출원료】 20 면 25,000 원

【가산출원료】 28 면 25,200 원

【우선권주장료】 0 건 0 원

【심사청구료】 11 환 359,000 원

【합계】 409,200 원

【첨부서류】 1. 요약서, 명세서(및 도면) 각 1통

2. 출원서 부분, 요약서, 명세서(및 도면)을 포함하는 FD부분 1통

3. 위임장(및 동 번역문)

【요약서】

【요약】

반응성 가스를 일정량 주입하면서 고분자를 합성하는 고분자 합성방법에 있어서, 반응성 가스를 직류 또는 고주파로 방전시켰을 때 반응성 가스의 플라즈마를 이용하여 재료의 표면에 성질이 다른 중합막을 형성하는 기술로서, 특히 방전의 직류전류, 직류전압, 고주파전력, 재료의 위치 및 증착시간등을 최적화 하면서 중합막의 성질을 바꾸는 고분자 합성방법에 관한 것이다. 진공상태하에서 반응성 가스를 진공챔버에 주입하여 플라즈마의 상태에서 기판 시료를 양극(또는 능동전극) 또는 음극(또는 수동전극)으로 하여 전압을 인가시키면 기판의 표면에 중합물이 증착된다. 본 발명에서는 낮은 에너지와 저 진공상태에서, 시료와 증착시키고자 하는 입자사이에 전위차를 발생시키므로써, 시료의 표면에 새로운 화학적 구조를 가진 물질을 생성하게 되는데, 시료에 증착된 물질의 표면은 반응가스의 종류, 직류전류, 전압, 고주파전력, 증착시간에 따라 여러 가지 다른 화학적 결합이 이루어져 필요에 따라 표면강도의 변화, 접착(adhesion), 흡착(adsorption), 친수성(hydrophilic), 소수성(hydrophobic) 등의 특성을 얻을 수 있다. 이러한 공정을 이용하면 재료 기판의 고유한 성질에는 영향을 주지 않고 시료의 표면에 새로운 물질을 생성할 수 있다.

【대표도】

도 1

【명세서】

【발명의 명칭】

플라즈마를 이용한 재료표면상의 다양한 특성의 고분자 합성방법

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 의한 표면개질 처리 장비(다양한 특성을 가진 고분자 합성장치)의 개략적인 구성을 보인 종단면도이다.

도 2a는 직류(DC)방전에 의한 유기 고분자 합성 처리 개념도이고, 도 2b는 고주파 방전(HF)에 의한 유기 고분자 합성처리 개념도이다.

도 3은 0.3 Torr의 아세틸렌 압력, 30 mA의 방전전류, 3분의 총 처리시간과, 15초의 펄스 간격의 조건에서 아세틸렌 DC방전의 ON/OFF에 의하여 중합된 양극(anode, 도 3a)과 음극(cathode, 도 3b)에 중착된 막의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다.

도 4는 아세틸렌과 질소의 비율, 전류, 처리시간 및 펄스 간격을 변경시켰을 경우, 각 처리조건에서의 직류방전으로 양극에 합성된 고분자 막의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다.

도 5는 0.3 Torr의 가스 압력, 200 W의 고주파 에너지 및 2분의 처리시간의 조건에서 아세틸렌과 질소의 비율을 각각 변경시켰을 경우에, 수동(passive) 전극에서 고주파 방전된 중합막의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

도 6은 고주파방전에서 아세틸렌:질소 = 9:1로 두고 고정된 가스압력에서 고주파전력을 변경하였을 경우에 있어서의 물방울 접촉각의 변화를 도시한다.

도 7은 고주파방전에서 방전 전력과 아세틸렌+질소의 비율을 변화시켰을 경우 접촉

각의 변화를 도시한다.

도 8은 혼합가스의 아세틸렌 : 질소비가 1:9일 경우, 고주파방전을 이용하여 수동 (passive) 전극에서 중합시킨 유기막의 ESCA(화학분석용 전자 분광기, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)에 의한 N1s, O1s, C1s 신호의 강도로부터 계산된 상대적인 탄소와 질소, 산소의 비율을 나타낸다.

도 9는 직류방전으로 중합된 막중에서 친수성을 보이는 중합막 표면을 전자 주사형 현미경 영상(scanning electron microscope image)으로 촬영하여 확대한 사진이다.

도 10은 직류방전으로 중합된 막 중에서 소수성을 보이는 중합막 표면을 전자 주사형 현미경 영상(scanning electron microscope image)으로 촬영하여 확대한 사진이다.

도 11은 고주파방전으로 중합된 막 중에서 친수성을 보이는 중합막 표면을 전자 주사형 현미경 영상(scanning electron microscope image)으로 촬영하여 확대한 사진이다.

도 12는 본 발명에 의하여 처리된 Al 박막(Sheet)의 물 스프레이 특성을 나타낸다.

도 13은 진공챔버 내부에 아세틸렌을 주입하여 초기 압력을 0.15 Torr가 되게 한 후 다양한 조건에서 직류방전시켰을 경우 진공조내에서의 아세틸렌의 압력변화를 도시한다.

도 14는 진공챔버 내부에 아세틸렌과 질소를 50:50으로 혼합하여 압력이 0.3 Torr 가 되게 하여 다양한 조건에서 직류방전을 시작한 후의 시간에 따른 총압력변화를 나타낸다.

도 15는 진공챔버 내부에 아세틸렌과 질소를 50:50으로 혼합하여 압력이 0.3 Torr 가 되게 하여 500 mA로 직류방전을 시작한 경우의 각각에 대한 시간 경과에 따른 분압 변화(도 15a), 시간 경과에 따라 양극과 음극에 합성된 고분자의 두께 변화(도 15b) 및 여러 합성시간에서 제조한 고분자의 접촉각 변화(도 15c)를 도시한다.

도 16은 직류방전 시간에 따른 중합막 두께 및 이때 만들어진 중합막의 접촉각 변화를 나타낸다.

도 17은 직류방전에서 처리시간의 변화에 따른 중합물의 증착율과 접촉각의 변화를 도시한다.

도 18은 직류방전 중합 과정에 아세틸렌 가스를 주입한 경우의 실험 결과를 나타낸다.

도 19는 본 발명에 의하여 처리된 공조용 열교환기(7Ø, 2열 14단, 폭: 400mm)의 성능 특성을 도시한다.

그림 20은 본 발명에 의하여 처리된 공조용 열교환기(7Ø, 2열 14단, 폭: 400mm)의 경시변화(aging) 특성을 도시한다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

본 발명은 반응성 가스를 일정량 주입하면서 가스를 직류(direct current) 또는 고주파(high frequency)로 방전(discharge)시켜, 반응성가스의 플라즈마 분위기 내에서 위치에 따라 중합막의 질을 변화시키는 기술 및 반응성 가스의 혼합비에 따른

중합막의 특성을 변화시키는 기술에 관한 것이다. 또한 합성 압력의 변화, 직류 및 고주파의 전력변화, 합성시간 변화를 조정하여, 필요한 특성을 가지는 고분자 중합막을 합성하는 기술에 관한 것이다.

종래에는 고분자 합성물을 시료표면에 증착하기 위하여, 높은 에너지(수십keV~수 MeV)를 이용한 이온주입(iion implantation)이나 이온빔 조사(iion irradiation), 낮은 에너지(0 ~ 수 keV) 입자를 생성하는 이온원(iion source)을 이용하는 이온빔 스퍼터링(iion beam sputtering deposition), 또는 다중 이온원증착(multi ion beam deposition) 또는 이온 도움증착(iion assisted deposition)을 이용하여 고분자를 시료 표면에 증착하였다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

본 발명은 이러한 기존의 장치들에서 발전된 방법으로서, 낮은 에너지와 저 진공상태에서 기판위에 증착시키고자 하는 물질들의 모노머(monomer)들을 혼합시키고, 이를 사이에 전위차를 발생시켜 시료의 표면에 새로운 화학적 구조를 가진 물질을 생성하는 것이다. 시료에 증착된 물질의 표면은 반응가스의 종류에 따라 여러 가지 다른 화학적 결합이 이루어져 필요에 따라 표면강도의 변화, 접착(adhesion), 흡착(adsorption), 친수성(hydrophilic), 소수성(hydrophobic) 등의 특성을 얻을 수 있다. 예를 들어 친수성 표면의 경우에는 탄소고리(carbon chain)에 산소가 화학적으로 결합하여 친수성 작용기를 생성하게 되는데, 시료의 표면에는 영향을 주지 않고 새로운 물질을 생성하게 되므로 기존의 방법과는 달리 표면자체의 고유한 성질변화로 인한 여러 가지 문제점들을 해결할 수 있게 된다.

따라서 본 발명의 목적은, 반응성 가스를 일정량 주입하고 직류 또는 고주파로 방전시켜, 그 반응성 가스의 플라즈마를 이용하여 재료의 표면에 성질이 다른 고분자 중합막을 형성하는 기술에 있어서, 반응가스의 종류, 직류전류, 전압, 고주파전력, 증착시간에 따라 여러 가지 다른 화학적 결합이 이루어져, 필요에 따라 표면강도의 변화, 접착(adhesion), 흡착(adsorption), 친수성(hydrophilic), 소수성(hydrophobic) 등의 표면특성을 얻으므로써, 재료 기판의 고유한 성질에는 영향을 주지 않고 시료의 표면에 새로운 물질을 생성하는 것이다.

【발명의 구성 및 작용】

본 발명에서 사용된 실험장치의 개요도가 도 1에 나타나 있다. 장치의 구성은 크게 진공챔버와 진공챔버의 압력을 조절하기 위한 진공펌프, 진공도를 측정하기 위한 계기, 시료에 전위차를 발생시키기 위한 전력공급장치, 시료를 고정시키기 위한 시료집게, 표면처리 하고자 하는 시료 주위에 반응성 가스를 주입하는 반응성 가스 조절장치로 이루어져 있다. 챔버(chamber) 1에 시료(sample) 2를 설치하고 로터리 펌프(rotary pump) 6를 기동하여 챔버 내부의 압력이 약 10^{-3} Torr 정도의 진공으로 유지되는 것을 열전쌍 진공계(thermo couple gauge) 7로 확인한 후, 유확산펌프(diffusion pump) 5를 기동시켜 챔버 내부의 압력이 10^{-6} Torr 정도로 유지되는 것을 이온 게이지(ion gauge) 8로 확인한다. 시료는 전력공급 장치(power supply) 3에 의하여 양극(또는 능동전극) 또는 음극(또는 수동전극)로 편향되어 있는 곳에 위치하며, 반대쪽 전극 4는 접지(ground)되어 있다. 챔버의 압력이 일정 진공으로 유지되면 아세틸렌 9과 질소 10로 구성된 반응성 가스를 원하는 위치 주위에 차례

로 주입한다. 반응성가스의 혼합비는 열전쌍 진공계(thermo couple gauge)의 압력으로 조절한다. 진공 챔버내의 압력이 일정 압력이 되면 직류 또는 고주파로 방전시킨다. 그러면 직류 또는 고주파에 의하여 발생된 플라즈마 내에서 반응가스들의 분자결합이 끊어지게 되고, 끊어진 체인과 활성화된 양이온이나 음이온들이 결합하여 전극 사이에 놓아둔 기판 표면에 중합물을 형성하게 된다. 여기서 기판은 주로 금속 알루미늄(Al)을 사용하였으나 금속 이외의 절연체, 세라믹스, 고분자도 가능하다. 도 2는 본 발명의 개요를 도시한다. 방전이 일어나면 양극(능동 전극)측에는, 시료를 합성하는데 이용되는 반응성가스, 레디컬(radical), 양이온, 음이온으로 이루어진 플라즈마 성분중에서 주로 음이온들이 전극을 걸어준 기판 표면에 도움을 주어 고분자가 합성되고, 음극(수동전극 전극)측에는 플라즈마 성분 중 양이온들이 시료에 증착되는 고분자 합성에 도움을 준다.

실시예

본 발명에서는 직류방전과 고주파방전의 두가지 방법으로 플라즈마 중합막을 알루미늄 시편에 증착시켰다. 직류방전에서는 음극(-)과 양극(+)에 따라서 알루미늄 시편에 다른 중합막이 생성되었다. 고주파방전에서는 알루미늄이나 구리 전극의 능동전극(직류의 양극)나 수동전극(직류의 음극)측에서 서로 다른 중합막이 형성되었다. 이 방법으로는 일반적인 금속, 고분자 또는 산화물의 시편에도 중합막을 증착시킬 수 있다.

막의 형성유무에 따른 초기방법은 물방울 접촉각 방법을 이용하였으며, 이러한 물방울 접촉각 변화로부터 초기 기판의 물방울 접촉각의 차이에 따라 유기 합성막의

합성여부를 관찰하였으며, 종래의 각종 플라즈마 방전을 이용한 유기합성막 제조에서 문제가 된 분자량이 큰 고분자의 합성유무는 합성된 고분자를 일정시간 물속에 보관한후 녹아나오는 고분자에 대하여 물방울 접촉각 변화로 확인하였다. 접촉각은 기판상에 물방울이 맺혀 있을 때, 물방울 가장자리와 기판이 만나는 임의의 점으로부터의 물방울 표면에 대한 접선과 기판사이의 각도를 의미하며, 각도가 작을수록 친수성임을 나타낸다.

막의 두께나 중합막의 중착율은 중량법(weighing method)에 의해 결정되었고, 주사형 전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 시료표면의 사진을 촬영하였다. FT-IR 스펙트럼은 퓨리에 변환 적외선/랜덤 스펙트로미터(Fourier transform infrared/random spectrometer)인 브루커(BRUKER) IFS120HR($500\sim 4000\text{cm}^{-1}$)로 구했고, 추출된 방전 중합체들은 그들의 탄소, 질소 및 산소성분 비율을 비교하기 위하여 비단색성(non-monochromatized) Al $\text{K}\alpha$ 원을 가진 XPS스펙트로미터가 사용되었다. 탄소성분(X_{C})에 대한 질소성분의 상대적인 비는 양자의 운동에너지에 비례하여 얻어지는 감쇠길이에 의한 피크의 강도(I)와 유용한 단면적(예를 들면 $X_{\text{C}}=100\%$)에 의해 정해졌다. 같은 방법으로 산소의 성분비도 결정되었다.

양극과 음극에서의 생성물을 구분하지 않고 아세틸렌만의 글로방전(glow discharge) 중합물에 대하여 연구한 야스다(Yasuda)등은 카르보닐기영역(케톤과 알데히드는 일반적으로 $1665\sim 1740\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수된다.)에서 신호가 증가하는 것을 발견하였다. 또한 C-H 확장신호(2900cm^{-1})보다 히드록실기 O-H 결합 확장 대역($3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$)에서 신호가 뚜렷하게 증가하며, 자유레디컬의 농도가 감소하는 것을

발견하였다. 15개월 동안 자유레디컬의 농도를 전자스핀공명(ESR)으로 측정한 결과 87%로 감소하였는데, 자유레디컬의 감소 과정은 중합막의 산화와 같이 매우 느린 과정이었다. 이것은 레디컬이 안정적이며, 산소에 의해 막이 침투되지 않는 것을 나타낸다. 따라서 레디컬의 공진안정성과 불침투성은 고도의 분기(branch)와 교차 결합(crosslink)된 고분자임을 나타낸다.

메틸렌 체인(methylene chain)의 신호가 없더라도 적외선 스펙트럼으로 분기 중합 물의 존재를 알 수 있는데, 강하고 넓은 O-H의 흡수는 높은 곳에서 낮은 곳으로 옮겨가고 분자내 산소결합으로 인하여 3000 cm^{-1} 으로 떨어지며, 이로 미루어 분기(branch)된 탄화수소 고분자임을 예측할 수 있었다.

따라서 글로방전된 아세틸렌의 중합막은 꽤 높은 농도의 자유레디컬을 가진 분기와 교차결합(crosslink)된 탄화수소라고 표현할 수 있다. 이어서 대기중에 노출시키면 카르보닐기와 히드록실기 군이 자유레디컬과 반응을 일으킨다. 이것은 친수성의 관점에서 유용한 결과가 될 것으로 보였다.

그러나 본 방법에서는 아세틸렌과 친수성을 만드는 질소가스 및 진공챔버 내에 존재하는 산소가스의 분압을 변화시키며 고분자를 합성하였으며, 고분자의 질을 변화시키기 위하여 양극사이에 다양한 위치에 기판을 놓으며 위치에 따른 고분자 합성 정도를 관찰하였다.

도 3에 음극과 양극측에서 아세틸렌 직류방전에 의해 알루미늄 시편에 중합된 생물의 FT-IR 스펙트럼을 보인다. 두 시료는 3분 동안에 아세틸렌 직류방전(압력: 0.3 Torr, 전류: 30 mA, 펄스 주기: 15초) 처리에 의해 얻어졌는데, 스펙트럼의 형

태는 두 시료간에 시료의 위치에 따라 큰 차이가 나타남을 알 수 있다. 스펙트럼에서 양극 중합막의 가장 높은 피크는 1120 cm^{-1} 근처이다. 이것은 포화된 에테르(saturated ether)에서의 C-O-C의 확장 진동(stretching vibration)을 포함한다. 그러나 음극막의 스펙트럼에서는 또 다른 2개의 강한 피크가 2900 cm^{-1} 과 3200 cm^{-1} 범위에서 나타난다. 첫번째 피크는 CH_2 와 CH_3 군의 존재를 나타내고, 두번째 피크는 OH 군을 포함한다.

양극과 음극막의 또다른 차이점은 지방성 탄화수소(aliphatic hydrocarbon)에서의 CH_2 흔들림 동작(rocking motion)의 강도이다. 710 cm^{-1} 근처에서 강한 피크는 음극보다 양극막이 높은 교차결합(crosslink) 구조임을 나타낸다. 표면접촉각의 측정결과는 116° 와 72° 로 방전 전과는 큰 차이는 없지만 스펙트럼의 결과 시료 표면에는 고분자가 증착된 것으로 판단되며, 기판의 위치에 따라 서로 다른 종류의 고분자가 합성됨을 보여 주고 있다.

현재까지는 아세틸렌의 방전 분열에 대한 정보는 많지 않지만, 플라즈마에는 양(positive)과 음(negative)으로 방전된 입자와 자유레디컬이 생성되어 있다고 보여진다. 본 발명에서는 양극과 음극의 직류 방전 기술로서 그들을 분리할 수 있었는데, 방전된 입자의 양이온과 음이온의 비율은, 양극과 음극에서 각각 다른 중합이 일어남을 나타낸다. 본 발명에서는 이것을 실험에 의하여 관찰했다. 관찰결과 음극막의 증착율이 양극 측 보다 약간 높았다. 방전 중합물의 다양한 화학 결합에 대응하는 진동모드가 표 1에 나타나 있다. 도 4에 아세틸렌(a)과 아세틸렌과 질소 혼합가스(b, c)를 직류방전에 의하여 중합한 양극막의 FT-IR 스펙트럼을 도시한다. (a)

는 아세틸렌 100%, 전류 30mA, 총처리시간 3분, 펄스간격 15초인 조건이고, (b)는 아세틸렌 90%와 질소 10%인 혼합가스, 전류 20mA, 총처리시간 3분, 펄스간격 0인 조건이며, (c)는 아세틸렌 50%와 질소 50%인 혼합가스, 전류 20mA, 총처리시간 10분, 펄스간격 0인 조건이다. 위의 모든조건에서 총 가스압력은 0.3Torr이다. 도면 으로부터 아세틸렌과 질소의 방전 중합막은 히드록실기, 카르보닐기, 질소 기를 포함하는 불규칙적이고 고도로 분기된 탄화수소의 체인이라고 생각되는데, 그 이유로서는 $720\sim770\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 강한 흡착의 결핍(lack of adsorption)이 있고, 4개 또는 이보다 많은 메틸렌 군의 직선 체인(straight chain) 특성을 가진다는 것이다. 이러한 체인들의 탄화수소 특성은 각 중합물에서 관찰되는 바와 같이 2900 cm^{-1} 에서 C-H 확장밴드(stretching band)를 생성하며, 중합물 또한 1400 cm^{-1} ($1445\text{ & }1385$)에서 C-H 벤딩모드(bending mode)를 생성한다. 각각의 조건에 대하여 접촉각 측정기(contact anglemeter)로서 시료의 표면접촉각을 측정한 결과 $28^\circ \sim 120^\circ$ 정도로 나타났는데, 합성된 시료를 100°C 의 분위기에 24시간 정도 보관한 후 접촉각을 측정한 결과 (b) 의 조건에서 처리된 시료는 120° 에서 58° 로, (c)조건의 시료는 28° 에서 16° 로 접촉각이 감소하였다. 이는 중합물을 가열함으로써 느슨한 분자간 결합력을 증가시켜 친수특성이 향상된 것으로 보인다.

따라서 플라즈마를 이용한 직류방전에 있어서, 아세틸렌과 질소의 비율, 전류, 처리시간, 펄스 간격을 변화 시켜 재료의 표면을 친수성 또는 소수성으로 개질할 수 있고, 가열에 의하여 친수 또는 소수특성을 향상시킬 수 있음을 나타낸다. 야스다(H. Yasuda) 등은, 아세틸렌과 질소의 중합에 관하여 연구하였는데, 그들은

이러한 공동 중합체(共同重合體)의 물성치는 아세틸렌의 물성치와 아주 다르다는 것을 발견하였다. 그들은 아세틸렌과 삼중결합을 포함하는 화합물은, 이중결합을 가지거나 포화된 화합물과 같은 것에 비하여 극히 낮은 산소의 플라즈마에서 중합 된다는 것을 증명하였다. 이것은 다른 형태의 화합물의 플라즈마 중합에서는 산소의 이탈이 중요한 역할을 하는 것에 반하여, 아세틸렌의 플라즈마 중합에서는 삼중 결합의 개도(opening)가 중요한 작용을 한다는 것을 나타낸다.

적외선 및 전자스핀공명(Infrared and electron spin resonance, ESR) 분광기 사용과 원소분석에 의하여, 플라즈마 중합물에는 질소 분자와 원자가 혼합되어 있는 것으로 밝혀졌다. 질소와 같은 특이한 코모노머(comonomer)들은 긴-체인(long-chain) 분자를 만들 능력이 없으므로, 플라즈마 중합에서도 대부분의 중합물들은 짧은-체인(short-chain)을 형성하였으며, 고도로 분기되고 교차결합되어, 주체인(main-chain)과 분기의 구별이 없어보인다.

도 5에는 아세틸렌과 질소의 혼합비를 변화시켰을 경우 수동(passive) 전극에서 아세틸렌과 질소로서 고주파방전된 중합막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. (a)는 아세틸렌 10%와 질소 90%의 혼합가스, 가스압력 0.3Torr, 고주파에너지 200W, 처리시간 2분인 조건에서 고주파 방전된 중합막의 FT-IR스펙트럼으로서, 친수성($\theta < 5^\circ$)을 나타내며, (b)는 아세틸렌 75%와 질소 25%의 혼합가스를 이용하고, 나머지 방전 조건은 (a)와 동일한 경우로서, 이 때의 합성 중합막은 소수성($\theta = 180^\circ$)을 띤다. 도 4와 도 5에서 보는 바와 같이 직류와 고주파방전에 의해 아세틸렌 및 아세틸렌과 질소의 혼합물로 부터 얻어진 중합막의 FT-IR 스펙트럼은 기존에 발표된 스펙트

럼과 매우 유사하다. 또한 Ivanov, S.I., Fakirov, S.H. and Svirachev, D.M. Eur. Polym.J.(1997, 14, 611) 등의 논문에서 알 수 있는 바와 같이, 아세틸렌의 플라즈마 중합물과 높은 방전 에너지에서 얻어진 톨루엔의 IR 스펙트럼사이에는 유사점이 존재한다. 그럼에도 불구하고 일반적으로 이러한 피크들의 상대적인 강도는 방전 전력의 증가에 따라 변한다. 따라서 FT-IR 스펙트럼의 피크강도로 볼 때, 플라즈마 중합막 구조가 방전 전력에 강한 경향성이 있음을 확인할 수 있다.

모든 중합물들에서 나타나는 중요한 피크중의 하나는 분자들 사이에 결합된 애금의 확장진동에 의한 3430 cm^{-1} 근처이다. 특히 강한 피크인 2965 cm^{-1} 와 이보다 약한 피크인 1370 cm^{-1} 은 방향족 링(aromatic ring)에서의 메틸군(methyl group)의 확장과 변형을 의미하며, 플라즈마 중합물에서 분기된 양이 아주 많음을 의미한다. 1700 cm^{-1} 피크는 알데히드기 또는 케톤기에서 증가되는 카르보닐기의 진동으로 볼 수 있다. 1630 cm^{-1} 에서의 흡수는 올레핀(olefinie, C=C)의 확장 밴드인 것처럼 보인다. 1450 cm^{-1} 에서의 CH₂ 또는 CH₃의 변형 밴드의 존재는 부가적인 분기(branch)와 교차 결합(crosslink)이 존재함을 나타낸다. 1100 cm^{-1} 에서의 강한 피크는 지방성 에테르(aliphatic ether)의 COC 비대칭(asymmetric)의 확장이나 포화 에테르의 C-O 확장에 기인한다. 900 cm^{-1} 과 600 cm^{-1} 사이의 밴드는 치환된 벤젠의 CH변형을 나타낸다. 알릴 시안화물(allyl cyanide) 플라즈마 중합물의 FT-IR 스펙트럼에서는 C≡N군으로부터의 특징적인 날카로운 피크가 2166 cm^{-1} 에서 나타나는데, 1592 cm^{-1} 에서 니트릴(nitrile)에 나타나는 두번째 특징적인 피크인 지방성 이소니트릴(aliphatic isonitrile)의 형태와 유사하다.

고주파 방전으로 얻어진 시료의 표면접촉각은 $5^{\circ} \sim 180^{\circ}$ 로서 아세틸렌과 질소의 비율만을 조절함으로써, 합성되는 고분자를 친수성 또는 소수성으로 만들 수 있음을 나타낸다.

아세틸렌과 질소의 플라즈마는 N-H학장 및 제 1 급 아민과 디알킬아민(dialkyl amine)의 결합과 함께 아민과 유사한(aminolike) 특징을 보인다. 히드록실기와 카르보닐기 학장이, N-H학장과 N-H 벤드(bend)의 일반적인 영역에서 같이 나타나고, 두 영역은 넓고 강한 신호를 생성하므로 산소결합의 특성은 직접적으로 추측할 수 없다. 원소분석에 의하면 아세틸렌과 질소 혼합가스 중합물의 산소의 양은 아세틸렌 만의 중합물의 산소양과 같으므로 중합물은 대기중에 노출시키면 즉시 산화되는 것과 같다. 이는 대기중에 노출시키면 의심할 여지 없이 카르보닐기($1665 \sim 1740 \text{ cm}^{-1}$)의 흡수를 증가시킴을 의미한다. 히드록실기 흡수 효과는 분명하지는 않지만 산소와 아민(amine)의 결합효과에 의해 발생한 복잡한 문제인 O-H와 N-H의 학장영역 흡수의 공유(coincidence)에 기인하는 것으로 보인다. 그러나 아미드(amide)와 히드록실기 또는 카르보닐기 군의 공존 가능성을 배제할 수 없다. 실제로 흡수 벤드는 아주 넓고 발견하기 힘들며, 포개진 피크들은 어느 정도 비슷하기도 하다. 원소분석으로 부터 질소와 산소가 같은 양으로 섞이면 이 방전중합물을 아민과 유사하다 말할 수 있을 것이다. 따라서 중합물은 일반적으로 고도로 분기되고 대기중에 노출되었을 때 또는 만들어진 시료를 열처리 하였을 때 산소를 포함하게 되며, 산소와 반응하는 시간을 앞당길 수 있다.

N_2 와 NH_3 와 같은 질소를 포함한 플라즈마의 실험결과는 드물다. 요점은 그러한 플라

즈마가 표면의 아미노군과 결합할 수 있는가 하는 것이다. 이러한 군은 표면에 기본적인 물성치를 제공하는데 산제 물성과의 코팅결합에 도움을 준다. 이에 더하여 아미노군은 상대적으로 반응성 구핵원자(nucleophilic) 작용제이기 때문에 일련의 반응(subsequent reaction)이 있을 때 적합하다.

질소와 산소의 결합은 약 401eV의 결합에너지(BE)의 N1s 신호와 XPS 스펙트럼의 533eV의 결합에너지로 나타나는 O1s신호로 검출할 수 있다. 표 2에 N1s, O1s, C1s(BE=286eV) 신호의 강도로부터 계산된 상대적인 탄소, 질소, 산소의 비율, 그리고 표 3에는 XPS로 부터 구한 O1s 결합 에너지를 보인다. 산소를 포함하고 있지 않은 플라즈마의 처리중이나 후에, 중합표면에서의 산소의 결합은 일반적인 현상이다. 따라서 플라즈마 처리시 레디컬 중간물(intermediate)이 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 이러한 레디컬은 불안정하여 다른 가스와 만날 경우 반응을 일으키고, 열처리의 경우 레디컬은 산소와 아주 빠르게 반응한다.(페록시(peroxy)레디컬 형성) 이것은 플라즈마의 내부에 산소가 굳이 존재할 필요가 없지만, 플라즈마 내의 적은 양의 산소가 처리될 표면에 큰 친화력을 갖게 한다는 것을 의미한다. 플라즈마 처리가 끝나면 레디컬의 중심은 표면에 있고 일반적인 대기조건에서 산소와 반응할 것이다.

도 6에는 아세틸렌과 질소의 혼합비율을 9:1로 고정시키고, 가스압력과 고주파 전력을 변경하였을 경우 접촉각의 변화를 나타내었는데, 가스압력이 0.3 Torr, HR 전력가 200 W 이상의 경우에 접촉각 5 ° 정도의 좋은 친수성 결과를 나타내었다.

도 7에 고주파방전에서, 방전전력 및 반응성 가스인 아세틸렌과 질소의 혼합비율을

변화시켰을 경우에 있어서의 접촉각 변화를 나타내고 있는데, 아세틸렌과 질소의 비율이 9:1이었을 경우 접촉각이 180 °정도로 아주 좋은 소수성을 가졌으며, 1:9의 경우에는 접촉각이 5 °이하로 아주 좋은 친수특성을 나타내었다. 이로 미루어 아세틸렌과 질소의 비율을 조절함으로써 금속의 표면을 친수성 또는 소수성으로 개질이 가능하다. 표 4에 위에서 서술한 각종 실험조건들에 대한 결과를 정리하였다.

도 8에는 ESCA(화학분석용 전자분광기, Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)에 의하여 알루미늄 시료의 표면에 증착된 중합물을 분석한 결과를 나타내었다. 이 결과 시료에는 중합물이 형성되었고 N1s, O1s, C1s신호의 강도로부터 계산된 상대적인 탄소, 질소, 산소의 비율은 100:18.5:12.6이었다.

도 9는 직류방전으로 중합된 막 중에서 친수성 중합막으로 표면개질 처리된 시료의 표면을 주사형 전자현미경 영상(scanning electron microscope image)으로 촬영하여 확대한 사진으로서, 중합물의 표면이 벨벳(velvet)형상을 이루고 있으며, 이들이 친수특성을 가지는데 도움을 주리라 생각된다.

도 10은 직류방전으로 소수성 표면개질 처리된 시료의 표면을 주사형 전자현미경 영상(scanning electron microscope image)으로 촬영하여 확대한 사진으로서, 상대적으로 큰 범프(bump)들은 단단한 입자 집단위에 부드러운 입자가 합체되어 형성되었다고 보여지며 이러한 범프들이 소수특성을 나타내는 것으로 보인다.

도 11은 고주파방전으로 중합된 막 중에서 친수성 중합막으로 표면개질 처리된 시료의 표면을 주사형 전자현미경 영상(scanning electron microscope image)으로 촬영하여 확대한 사진으로서, 표면이 직류방전의 결과와 형상은 같지 않지만, 이 역시

중합물의 표면이 벨벳(velvet)형상을 이루므로써, 친수특성을 가지는 것으로 보인다. 표 4에서 나타난 바와 같이, 각각 여러 조건에서 시료위에 고분자를 합성하였을 경우에, 시료의 반응성가스 플라즈마 내에서의 위치와 혼합가스의 비율에 따라 접촉각이 변화하는 것을 볼 수 있다. 이는 합성된 고분자가 시료내의 위치에 따라 고분자 합성의 정도가 변한다고 볼 수 있으며, 이는 반응성가스 내의 플라즈마에서 양이온, 음이온, 레디컬들이 합성에 영향을 미치고 있음을 보여준다.

도 12에는 본 발명에 의하여 처리된 알루미늄 박막(Al sheet)의 물 스프레이 특성을 보인다. 동그라미 내부가 본 발명에 의하여 처리된 부분인데 물방울 접촉각이 낮아 양호한 물 스프레이 특성을 나타내며, 처리되지 않은 부분은 물방울 접촉각이 커서 물이 퍼지지 않고 물방울이 되어 맷혀 있는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 현상은 시간의 경과에 따라 변화를 일으키지 않는 것으로 보아 상당히 큰 거대분자가 합성되어 합성된 고분자가 물에 녹아나지 않는다는 것을 의미한다.

도 13에는 진공챔버 내부에 아세틸렌을 주입하여 압력이 0.15 Torr가 될 때 직류 방전시켰을 경우 아세틸렌의 압력변화 결과를 나타내었다. 방전 도중에는 아세틸렌은 공급하지 않고 방전 전류만을 변화시켰다. 아세틸렌의 압력은 직류전류의 증대와 함께 빠른 시간내에 최저압력 40 mTorr로 감소되었고, 그 후에는 압력은 일정하게 유지된다. 압력이 감소하는 이유는 아세틸렌 레디컬과 이온으로부터 시료와 챔버 벽면에 중합물이 증착되기 때문이며, 전류가 클수록 아세틸렌의 압력은 급격하게 감소하는데, 이는 중합체의 합성이 전류가 클수록 빨리 일어나 완료됨을 보여주고 있다.

도 14는 진공챔버 내부에 아세틸렌과 질소를 50:50으로 혼합하여 0.3 Torr가 될 때 방전을 시작한 후 방전 전류를 변화시켰을 경우, 시간에 따른 총압력변화를 보인다. 이 실험에서도 역시 방전 도중에는 아세틸렌과 질소는 공급하지 않았다. 그림에서 보는 바와 같이 질소와 아세틸렌을 혼합하였을 경우 초기의 압력은 급속히 증대하였으나 시간의 경과에 따라 압력의 감소를 보인다. 처음에 질소의 압력이 증가하는 이유는 질소분자의 해리(dissociation) 때문이다. 다시 압력이 감소하는 이유는 중합막의 질소 합체(incorporation) 때문이다. 또한 직류전류의 증가는 질소가스들이 해리되는 시간이 감소됨을 의미하며, 그림에서 보듯이 질소가스의 증대되었다가 감소되는 최대치 값들이 짧은 시간쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 하지만 최대치 값 이후의 감소는 기판시료위에 고분자의 합성으로 인한 아세틸렌과 질소가스의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 이와 같이 고분자의 합성을 위하여서는 일정 시간이 필요하며, 필요시간의 경과 후에는 합성된 고분자가 플라즈마에 의하여 손상됨을 의미하고, 적정 시간내에 합성이 이루어져야 거대분자의 고분자를 생성할 수 있다.

도 15에서 알 수 있는 바와 같이 질소압력과 아세틸렌의 압력은 거의 동시에 감소하나 질소의 압력이 아세틸렌의 압력보다 높게 측정되었다. 도 15b는 방전시간에 따른 중합물 두께를 보인다. 5초 이하의 짧은 노출시간에서는 알루미늄 시료의 스퍼터링효과가 중합물의 증착율 보다 커서 막의 두께는 무시할 정도이고, 이는 질소가스의 해리가 이루어 진 후 중합이 생김을 의미하며, 적어도 중합물의 증착이 발생하려면 5초 이상의 시간이 필요하다는 것을 보이고 있다. 그 다음으로 방전시간

이 길어질수록 중합막의 두께는 두꺼워지는데, 도 13의 결과에서 보듯이 60초 정도에서는 아세틸렌과 질소의 압력이 최소점으로 감소되기 때문에 중합막의 두께는 더 이상 증가하지 않는다. 아세틸렌 압력이 낮을수록 중합막의 증착은 감소하며 노출 시간이 100초가 되면 중합막의 두께는 스퍼터링효과로 인하여 점차 감소한다. 그리고 도 15c에서 보듯이 증착시간 30초 이후에는 물과의 접촉각이 20° 미만으로 내려가므로 적정 증착시간이 존재함을 보여준다. 아세틸렌과 질소의 초기압력과 최후 압력으로부터, 중합막에 합성된 질소와 아세틸렌의 비율을 추정할 수 있는데, 추정 결과 100초에서 20%정도의 질소가 아세틸렌 100%와 반응하였다.

도 16은 도 15의 조건에서 아세틸렌(C_2H_2)과 질소(N_2)와의 고분자 합성이 완결된 후 양극과 음극 주위에 각각 아세틸렌을 5sccm 첨가 하였을 때 진공조 내에 반응하지 않고 남아 있는 해리된 질소 가스와 다시 불어 넣어준 아세틸렌과의 반응 여부를 관찰한 것이다. 여분의 아세틸렌 가스를 넣어 주기 전에 합성된 고분자는 시간의 경과에 따라 기판 시료에 합성되어 두께의 증착을 유도하였으나 60초의 시간 경과 후 두께는 더 이상 증대하지 않고 오히려 감소함을 보였다. 또한 이렇게 합성된 시료에 아세틸렌을 불어 넣어 주어 남아 있는 질소가스와의 반응여부를 관찰하였으나 아세틸렌 가스를 불어 넣어 주기 전 보다도 시료에 합성된 고분자의 두께는 감소하였다. 즉 반응이 완결된 후 남아 있는 질소가스와 주입된 여분의 아세틸렌 가스의 중합을 시도하면, 이들은 오히려 이미 증착된 유기 화합물에 손상을 주며 원래 합성한 물질의 두께를 감소시킨다. 도 16b에서는 노출시간에 따른 접촉각의 변화를 도시한다. 접촉각은 가스압력이 최소치가 되는 60초에서 양극과 음극에서 가장 낮

은 값을 보인다. 따라서 직류방전 중합에서는 60초 근처에서 방전중합을 하는 것이 가장 이상적이다. 물론 이러한 적정 중합시간은 직류방전 전류, 전압, 고주파전압 등의 조건에 따라 변화시킬 수 있다. 60초 이상의 방전은, 스퍼터링효과로 인하여 중합막이 깎여져서 접촉각의 증대를 야기한다. 도 16a와 도 16b에서 보는 바와 같 이 방전 중합 도중에 아세틸렌 가스를 주입하면, 60초 이상에서 중합막의 두께는 증가하지만 접촉각은 오히려 60초 중합의 경우 보다 증가한다.

도 17은 처리하는 시간과 냉각하는 시간을 같게 하여 펄스 형태로 ON/OFF 처리하였을 경우, 양극과 음극에서 만들어진 중합물들의 증착율과 물방울 접촉각을 나타낸 것이다. 총 처리시간은 30초이다. 도 17a에서 보듯이 냉각기간을 두지 않고 30초 동안 처리한 경우에 있어서 양극과 음극에서의 증착율이 가장 높으며, 처리시간이 짧을수록 증착율은 감소한다. 그리고 도 17b에서 보는 바와 같이 증착율이 클수록 접촉각은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것으로 미루어 볼 때, 적정한 처리시간이 존재함을 알 수 있으며, 조건에 따른 증착율의 변화로 미루어 레디컬, 양이온, 음이온이 중합물 합성에 중요한 역할을 한다고 생각된다.

도 18은 각 조건에서 합성한 고분자를 대기에 노출시켰을 때의 노출시간에 따른 물과의 접촉각 변화와, 합성한 시료를 물속에 일정시간 보관한 후, 건조 N₂로 건조시킨 경우에 있어서의 물과의 접촉각 변화를 나타낸다. 대기 중에 방치시킨 경우에는 물방울 접촉각이 시간의 경과에 따라 점차 증가하나, 물속에 보관한 경우에는 시간의 경과에 따른 물방울 접촉각의 변화가 거의 없다. 따라서 기판 시료에 중합된 친수성 기는 회전(rotation)하는 것으로 보이며 물과 접촉하고 있으면 친수성 기는

밖으로 향하여 항상 시료 표면에 친수성을 유지하고 있으나, 물과 접촉하지 않고 있으면 친수성기가 안으로 향하여 친수성을 유지하고 있지 않는 것처럼 보인다. 도 19에는 본 발명에 의하여 처리된 공조용 열교환기(7Φ, 2열 14단, 폭: 400mm)의 성능 특성을 나타내었는데 실험조건은 도 4c에서의 조건이다. 직류방전에서 전류는 1A, 처리시간은 30분이었는데 성능측정의 결과는, 그 성능이 접촉각이 5° 정도인 PCM(Pre Coated Material)에 대비하여 조금 떨어지나 거의 유사하며, 따라서 본 발명을 이용하면 복잡한 형상의 금속시료도 개질처리가 가능함을 알 수 있다. 표 5에 본 발명에 사용되어진 열교환기의 처리조건 예를 보인다.

도 20에는 본 발명에 의하여 처리된 공조용 열교환기의 시간 경과에 따른 성능의 변화를 나타내었다. PCM은 물에 잘 녹는 규산염(silicate)을 주성분으로 하기 때문에 질량유속에 따라 약간의 차이는 있으나 20일 ~ 40일 정도가 되면 시효경화하기 시작함을 알 수 있다. 그러나 본 발명에 의하여 처리된 열교환기는 시간의 경과에 따라 성능이 변하지 않는다.

【표 1】

직류방전 중합에 의한 아세틸렌과 아세틸렌+질소 중합물의 양극 및 음극측에서의 다양한 화학결합에 대응하는 진동모드.

흡수영역, cm ⁻¹	소스(source)	모노머 시스템			
		아세틸렌		아세틸렌+질소	
		양극	음극	양극	음극
3200-3600	O-H확장, 히드록시결합	-	S	-	자료없음
3400-3500	N-H확장, 1차아민	-	-	S	
3310-3350	N-H확장, 디알킬아민	-	-	S	
3270-3370	N-H확장, NH결합 2차아미 드, 트랜스	-	-	S	
3140-3180	N-H확장, NH결합 2차아미 드, 시스	-	-	-	
3070-3100	N-H확장, NH결합 2차아미 드, 시스 또는 트랜스	-	-	-	
2952-2972	C-H 비대칭확장, 메틸	S	S	S	
2862-2882	C-H 대칭확장, 메틸	S	S	S	
2916-2936	C-H 비대칭확장, 메틸렌	S	S	S	
2848-2863	C-H 대칭확장, 메틸렌	-	-	-	
2760	C-H, 지방족알데히드	VW	VW	VW	
2138		W	-	VW	
2089		-	M	-	
1955		W	-	-	
1880-1895		-	M	W	
1800-1815		VW	M	W	
1700-1740		W	-	M	
1710-1740	C=O확장, 포화알데히드	W	-	M	
1705-1725	C=O확장, 포화케톤	W	-	-	
1680-1705	C=O확장, 불포화알데히드	W	-	-	
1665-1685	C=O확장, 불포화케톤	-	-	W	

1630-1670	C=O화장, 3차아미드	-	-	S
1630-1680	C=O화장, 2차아미드	-	S	S
1560-1640	N=H벤드, 1차아민	-	-	S
1515-1570	N=H벤드, 2차아미드	-	-	S
1490-1580	N=H벤드, 2차아민	-	-	S
1445-1485	N=H비대칭벤드, 메틸렌	W	W	
1430-1470	C=H비대칭벤드, 메틸	S	W	S
1325-1440	C=C 알데히드	-	W	-
1370-1380	C=H대칭 벤드, 메틸	W	W	W
1250-1290	C=O val.방향족, 알콜	M	VW	M
1050-1200	C=O val., 에테르	S	-	S
1024		-	M	-
993	C=C different, C-H, CH ₂	M	-	M
950-970		-	W	M
768-800	C=C, C-H, CH ₂ , 지방성	W	W	M
640-760	CH ₂ 록킹, 지방성	S	W	-
638-646		-	S	S

【표 2】

고주파방전에 의한 표면증합막의 아세틸렌-질소의 탄소(100%)에 대한 원소 혼합률 비.

가스혼합비	고주파 에너지	질 소	산 소
10%아세틸렌-90%질소	200-300Watt	12.6	18.5

【표 3】

XPS에 의한 O1s 결합에너지.

C=0		531.93eV
C-0	$\Delta E = \text{약 } 1.2\text{eV}$	533.14eV

【표 4】

다양한 가스비율변화, 다양한 RF전력, 진공조내의 시료위치에서 합성한 고분자의 접촉각.

아세틸렌(90%): 0.27Torr, 질소(10%): 0.03Torr

	바 닥	가운데	상 부
20W	71 °	75 °	68 °
50W	180 °	67 °	82 °
100W	>150 °	72 °	66 °
200W	68 °	75 °	78 °

아세틸렌(75%): 0.225Torr, 질소(25%): 0.075Torr

50W	>150 °	76 °	71 °
100W	>150 °	80 °	72 °
200W	180 °	116 °	95 °

아세틸렌(50%): 0.15Torr, 질소(50%): 0.15Torr

50W	>150 °	70 °	61 °
100W	180 °	>150 °	70 °
200W	180 °	70 °	72 °

아세틸렌(25%): 0.075Torr, 질소(75%): 0.225Torr

50W	36 °	23 °	36 °
100W	<5 °	50 °	53 °
200W	22 °	402 °	64 °

아세틸렌(10%): 0.03Torr, 질소(90%): 0.27Torr

50W	20 °	47 °	32 °
100W	22 °	47 °	98 °
200W	< 5 °	58 °	68 °

【표 5】

직류방전 열교환기 시료변호 및 표면개질 처리조건 예

A	$I_c = 1A$	$t = 1\text{시간}$
B	$I_c = 1A$	$t = 30\text{분}$
아세틸렌 : 질소 = 1 : 1(0.3Torr)		

【발명의 효과】

전술한 바와 같이, 낮은 에너지와 저 진공상태에서, 기판위에 증착시키고자 하는 물질들의 모노머(monomer)들을 혼합시키고, 기판시료와 증착시키고자 하는 입자사이에 직류 또는 고주파로 전위차를 발생시키므로써, 시료의 표면에 새로운 화학적 구조를 가진 물질을 생성하게 되는데, 시료에 증착된 물질의 표면은 반응가스의 종류, 직류전류, 전압, 고주파전력, 증착시간에 따라 여러 가지 다른 화학적 결합이 이루어져 필요에 따라 표면강도의 변화, 접착(adhesion), 흡착(adsorption), 친수성(hydrophilic), 소수성(hydrophobic) 등의 특성을 얻을 수 있다. 이러한 공정을 이용하면 재료 기판의 고유한 성질에는 영향을 주지 않고 시료의 표면에 새로운 물질을 생성할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

반응 가스를 진공조내에서 플라즈마 방전시켜 재료의 표면에 고분자 중합물을 생성시키는 방법으로서, 상기 플라즈마 방전의 양전극 사이에서 기판의 위치를 바꾸어 가며, 필요한 소정의 특성을 가지는 고분자 중합막을 상기 기판상에 형성하고, 상기 중합막을 안정화하기 위하여 열처리하는 것을 특징으로 하는 고분자 합성 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 기판이 도체이고, 상기 도체기판에 필요한 "+" 또는 "-" 전압을 인가하는 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 진공조내의 압력은 상기 반응가스의 양으로 조절되는 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 반응가스는 아세틸렌가스 및 MMA 모노머 가스중에서 선택되는 하나의 성분과 유기물 단량체(monomer)로 이루어지는 혼합가스인 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 5】

제 3 항에 있어서, 상기 반응가스는 하나 이상의 유기물 단량체인 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 6】

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 플라즈마 방전은 직류방전이며, 상기 반응가스의 성분, 반응가스의 혼합비율, 직류전류의 세기, 합성처리시간 및 진공조내의 압력중 한가지 이상을 변화시키는 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 7】

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서, 상기 플라즈마 방전은 고주파 방전이며, 상기 반응가스의 성분, 반응가스의 혼합비율, 고주파 전력의 세기, 합성시간 및 진공조내의 압력중 한가지 이상을 변화시키는 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 8】

반응 가스를 진공에서 플라즈마 방전시켜 재료의 표면에 고분자 중합물을 생성시키는 방법으로서, 기판을 플라즈마 방전의 두 양극중 하나로 인가하고, 상기 반응가스의 성분, 반응가스의 혼합비율, 방전전력, 처리시간 및 진공조내의 압력중 하나 이상을 변화시키므로써, 필요한 소정 특성을 가지는 고분자 중합막을 상기 기판상에 형성하고, 그를 안정화하기 위하여 열처리하는 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 9】

제 8 항에 있어서, 진공조 내부의 압력을 상기 반응가스의 양으로 조절하는 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 반응가스는 아세틸렌가스 및 MMA 모노머 가스중에서 선택되는 하나의 성분과 유기물 단량체(monomer)로 이루어지는 혼합가스인 것을 특징으

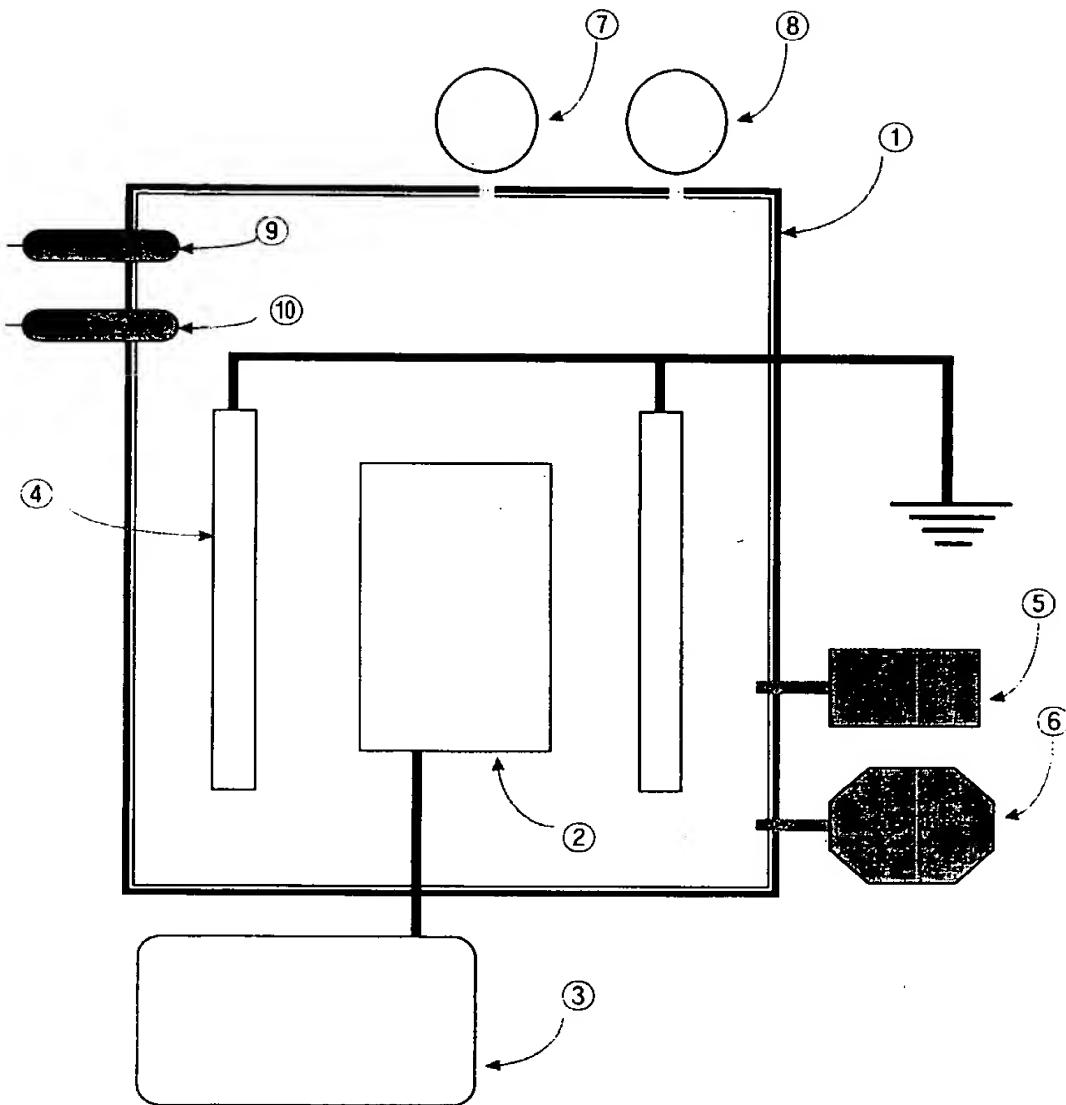
로 하는 고분자 합성방법.

【청구항 11】

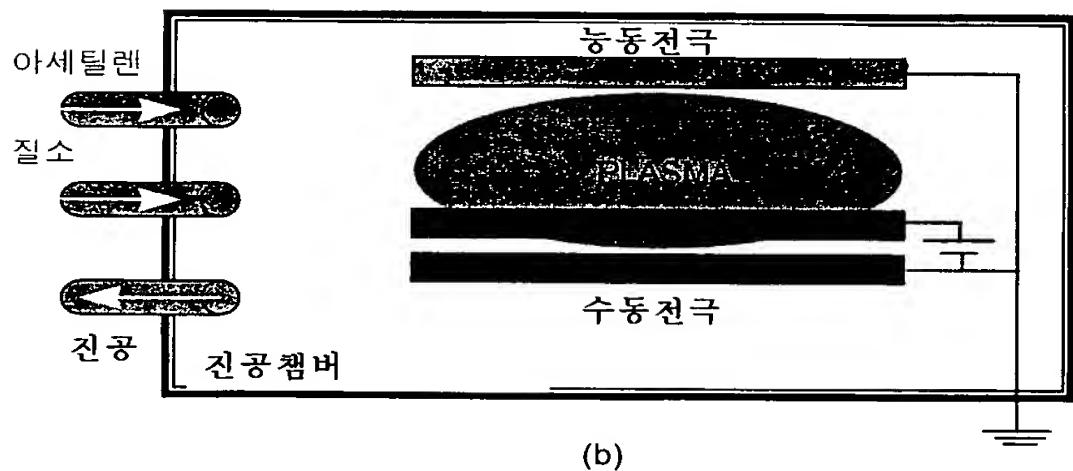
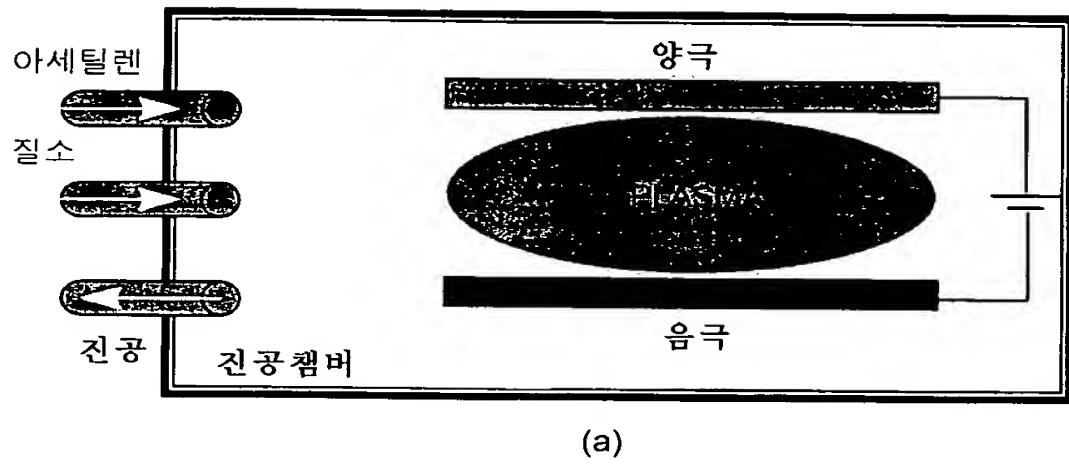
제 9 항에 있어서, 상기 반응가스는 하나 이상의 유기물 단량체인 것을 특징으로 하는 고분자 합성방법.

【도면】

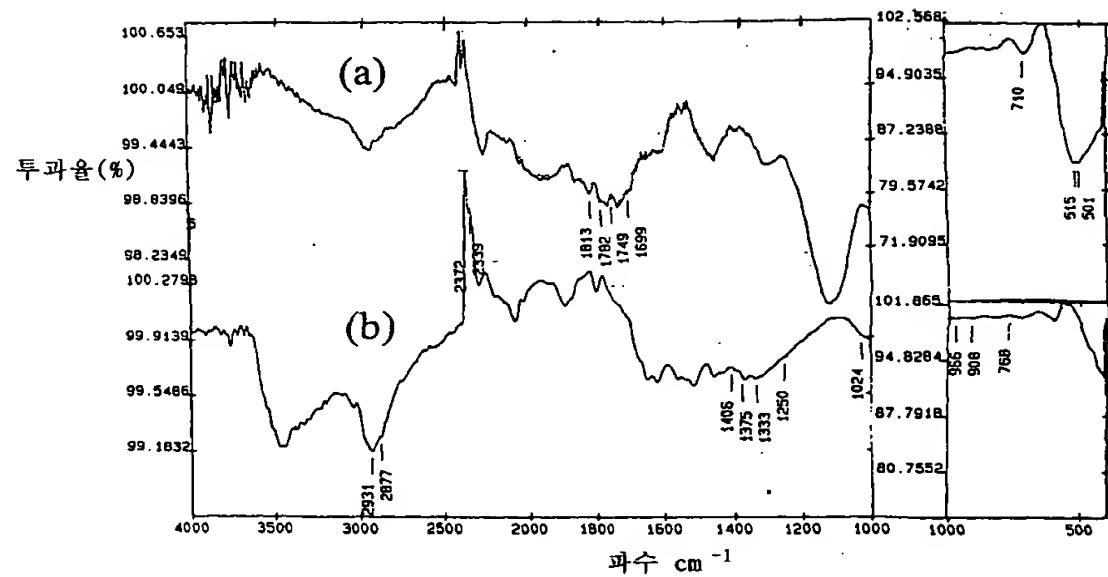
【도 1】



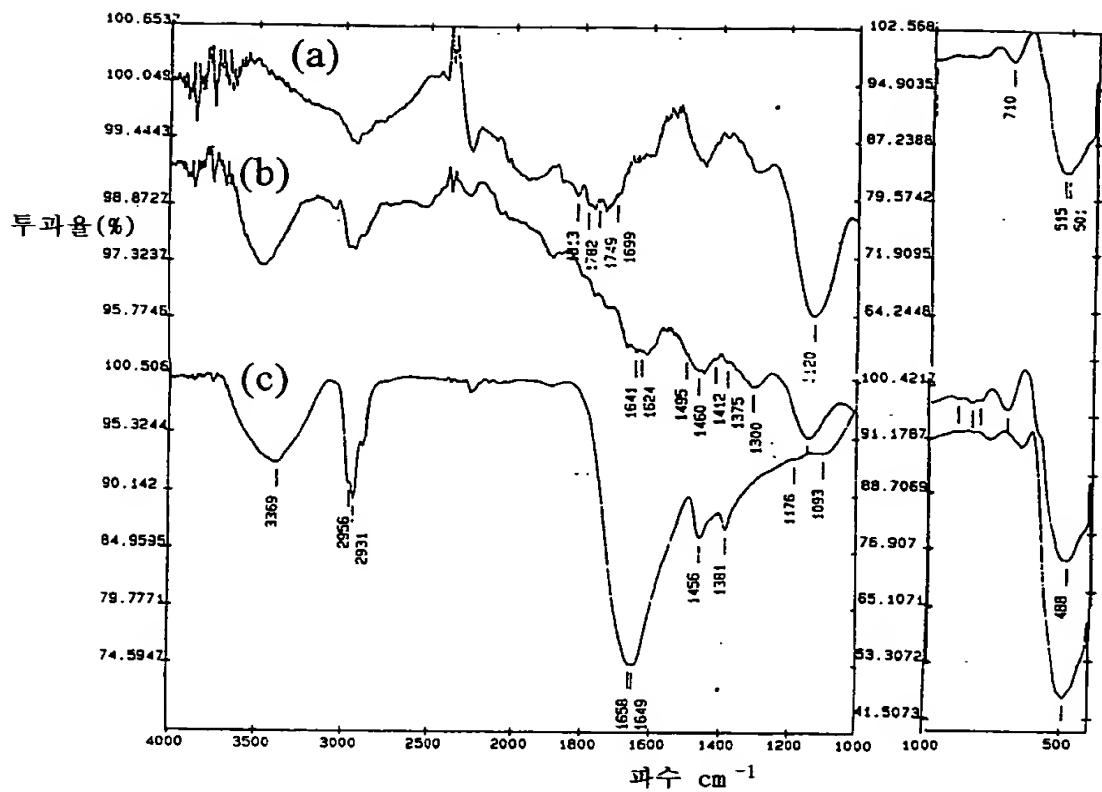
【도 2】



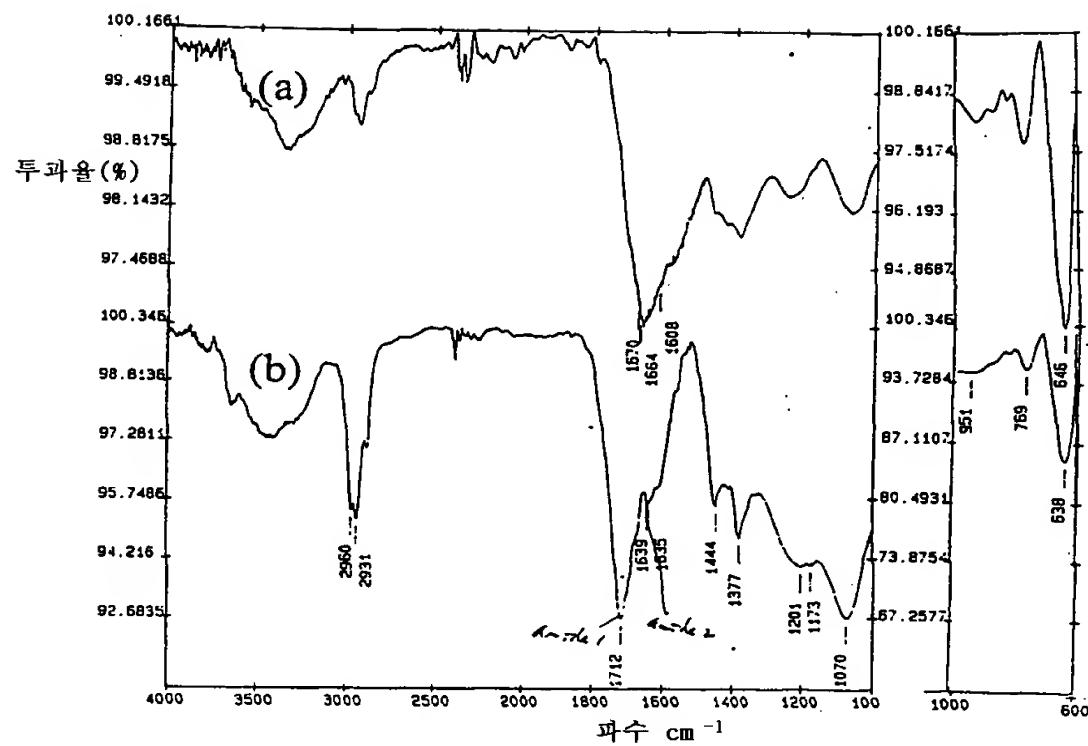
【도 3】



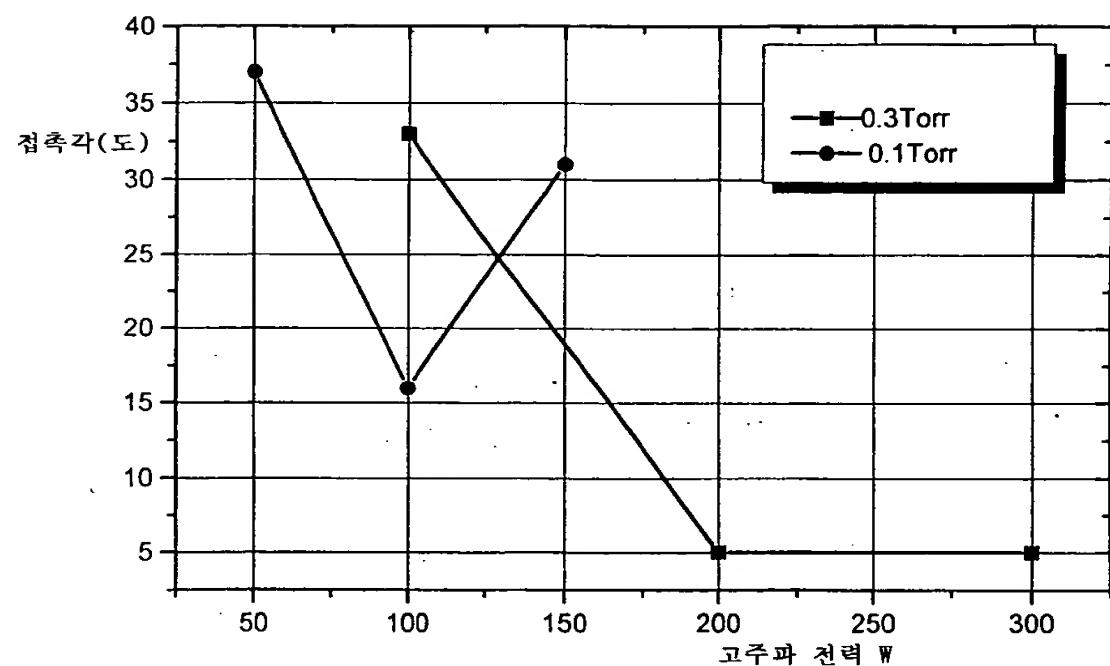
【도 4】



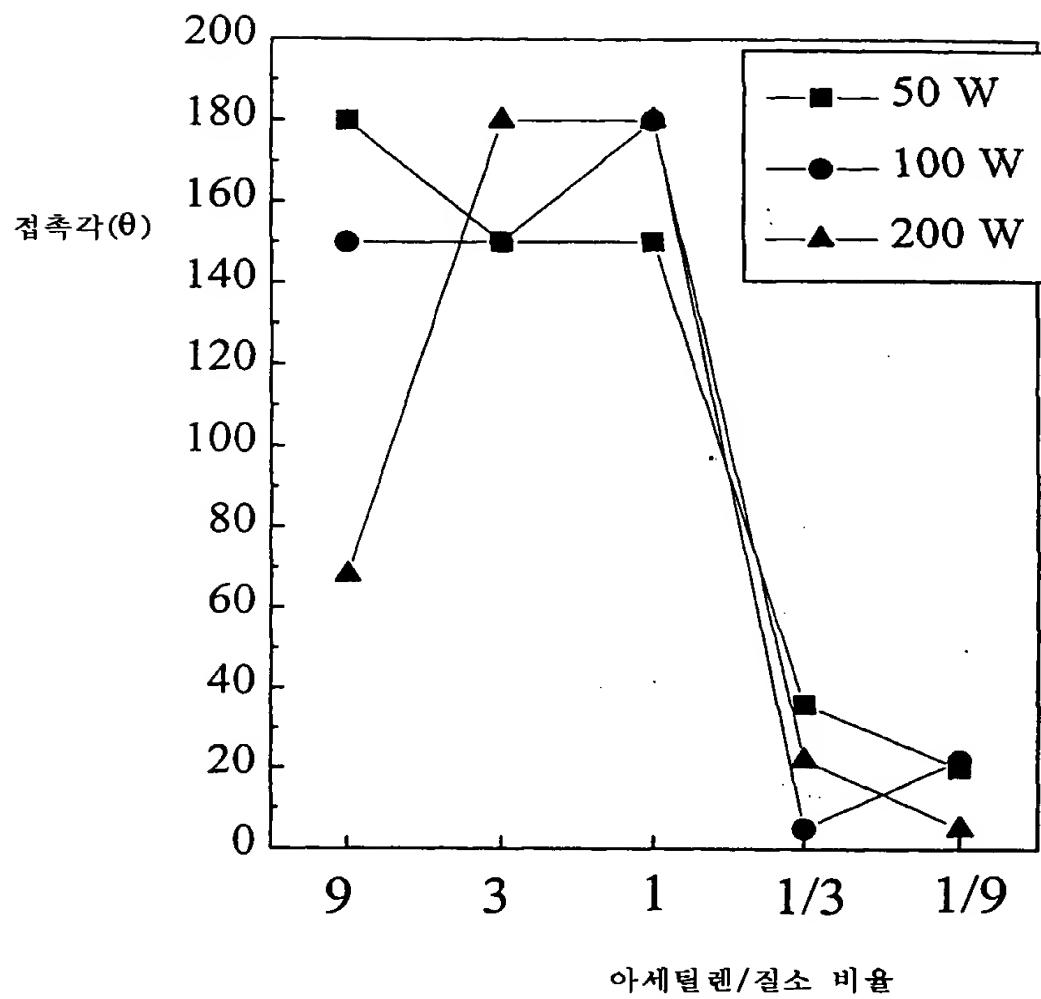
【도 5】



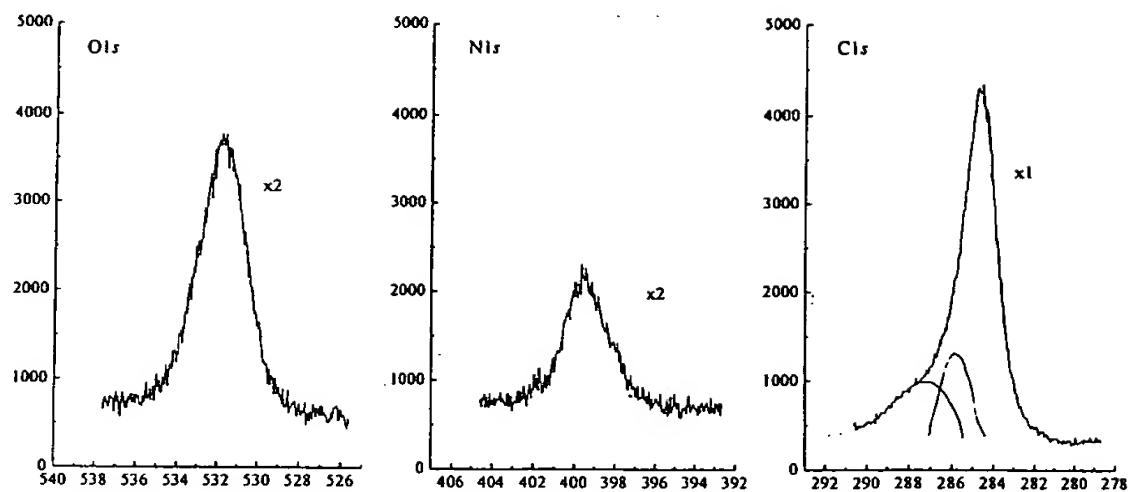
【도 6】



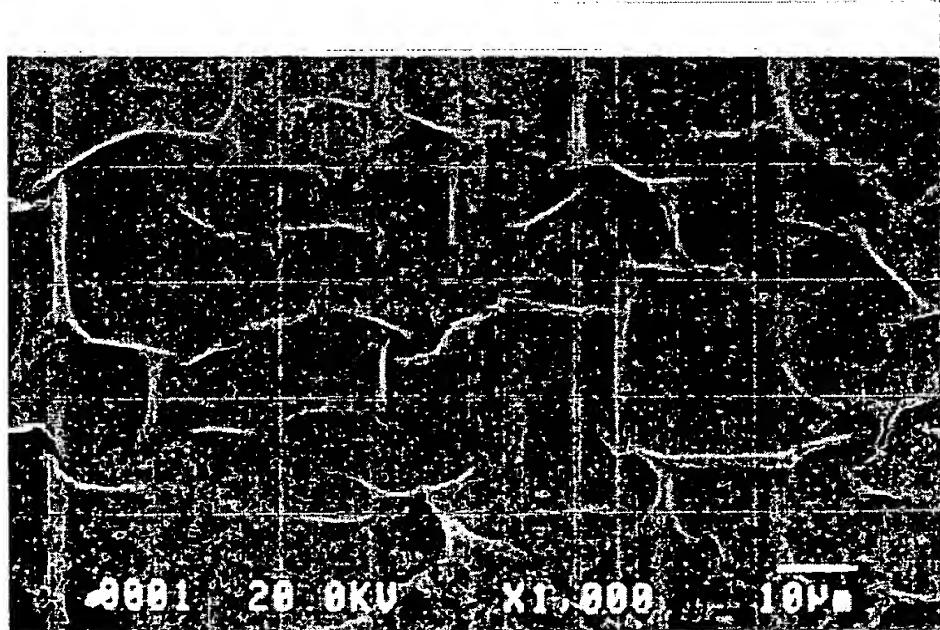
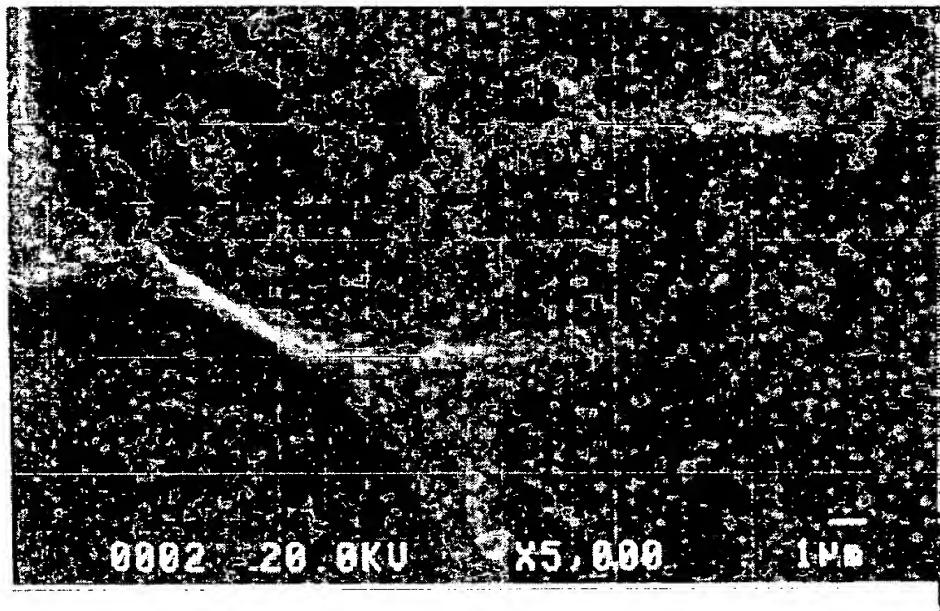
【도 7】



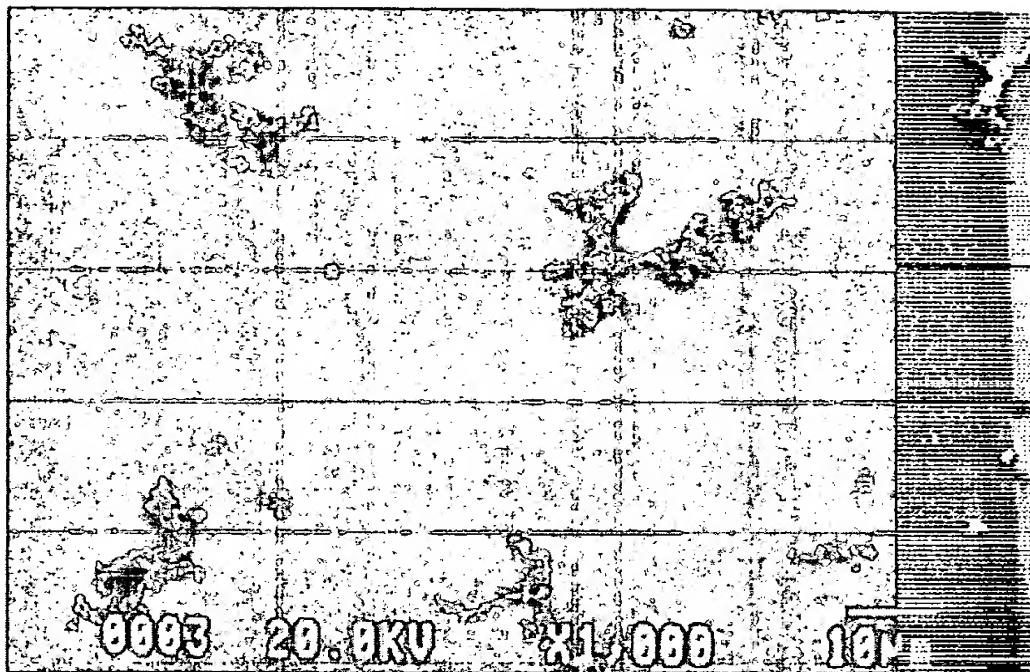
【図 8】



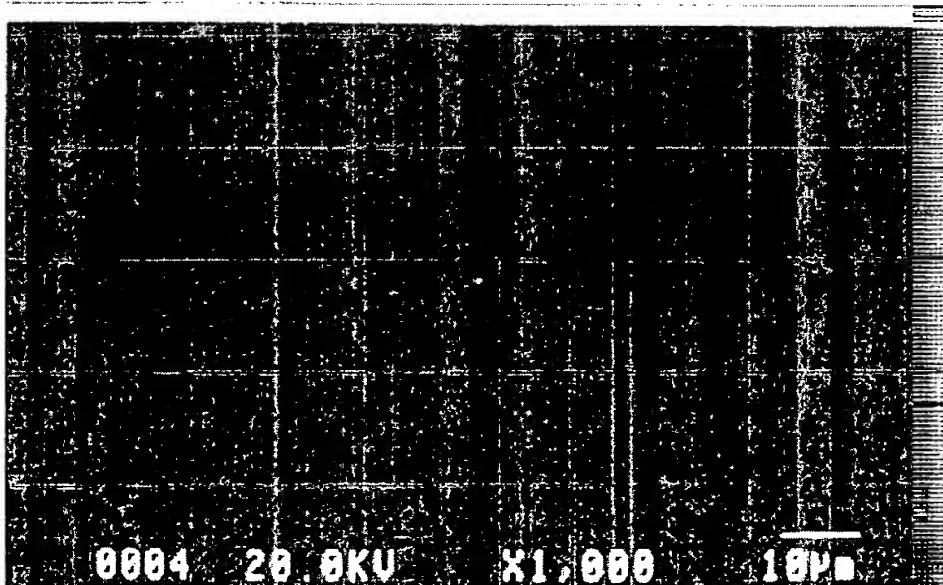
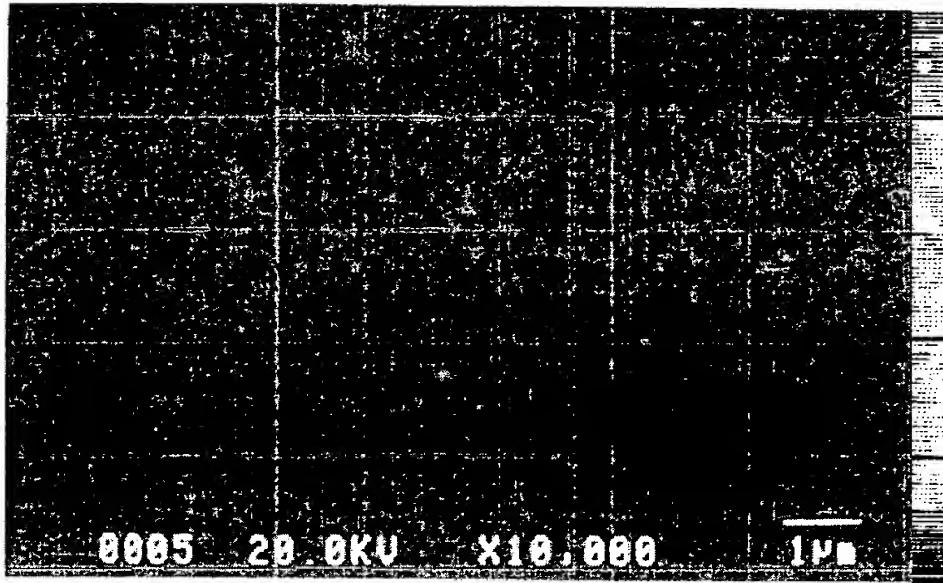
【도 9】



【도 10】



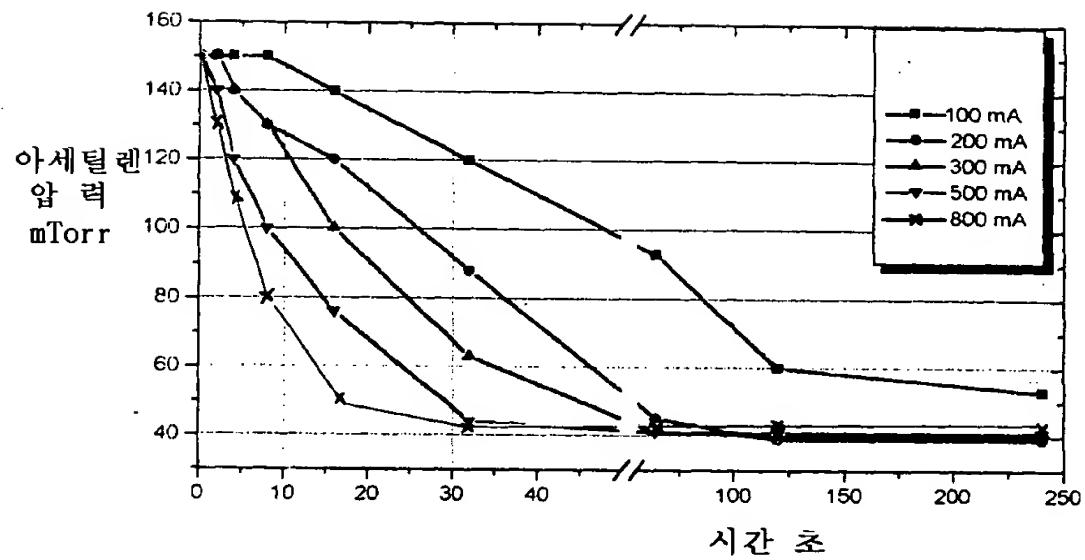
【도 11】



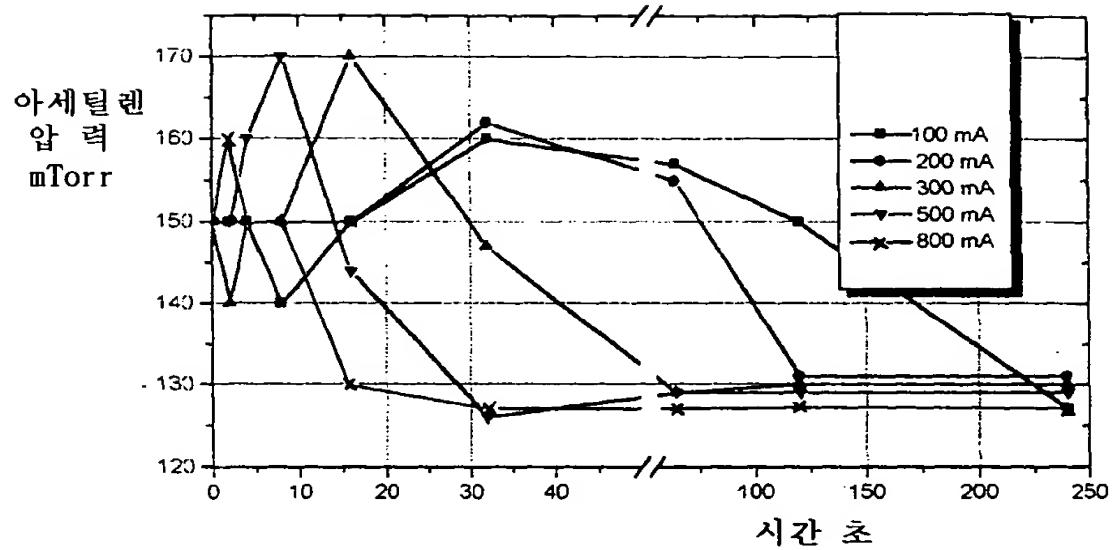
【도 12】



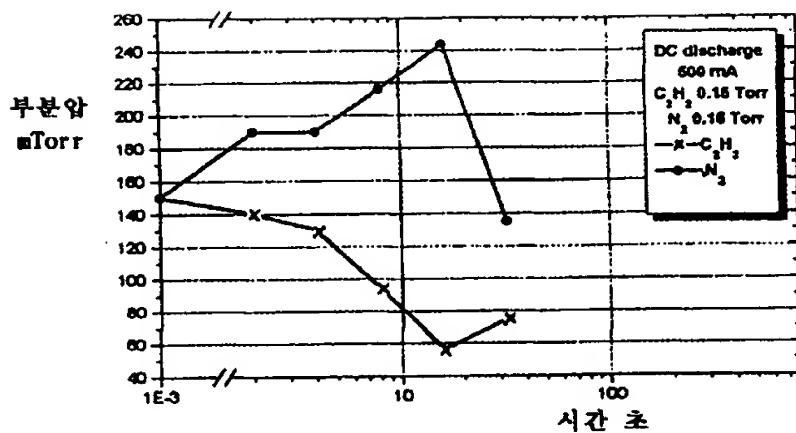
【도 13】



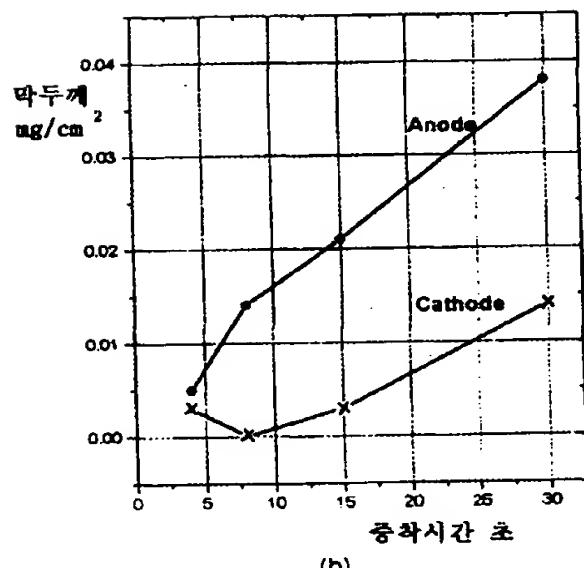
【도 14】



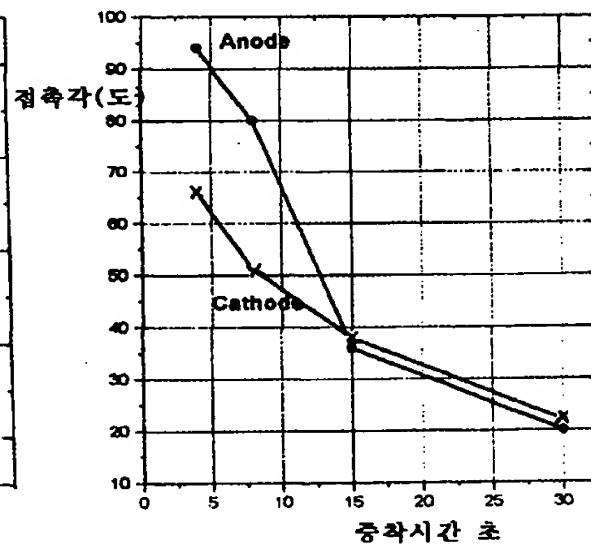
【도 15】



(a)

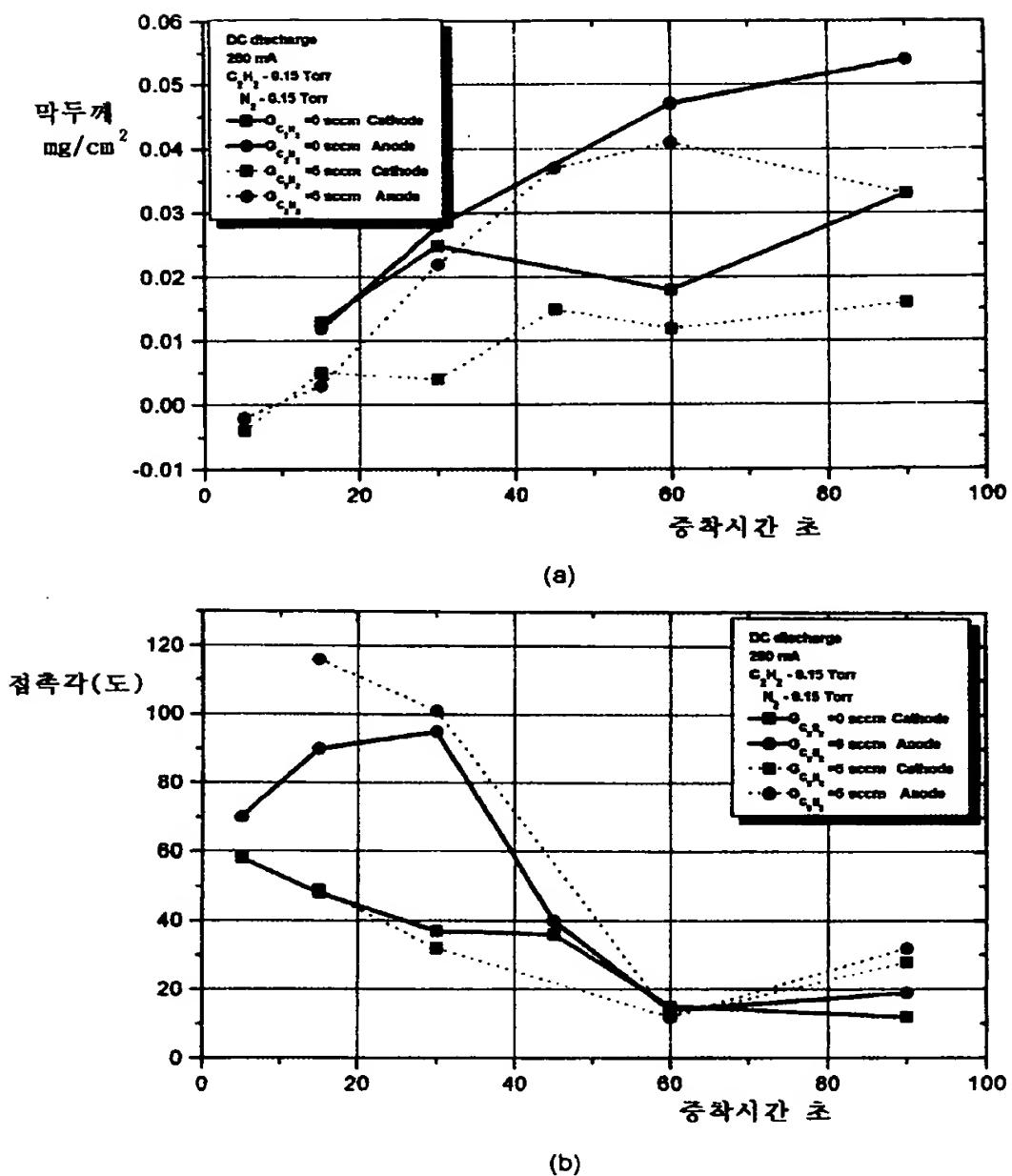


(b)

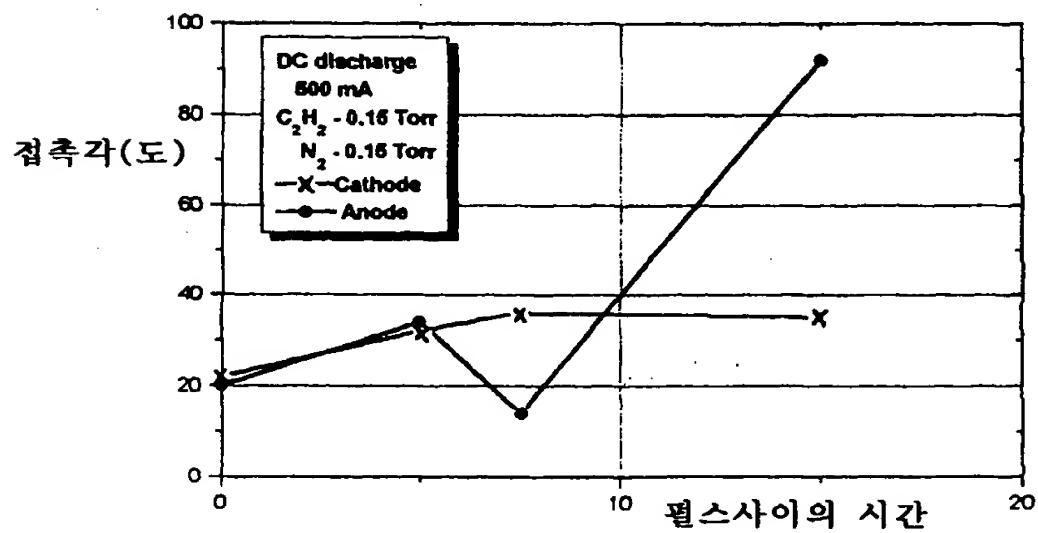
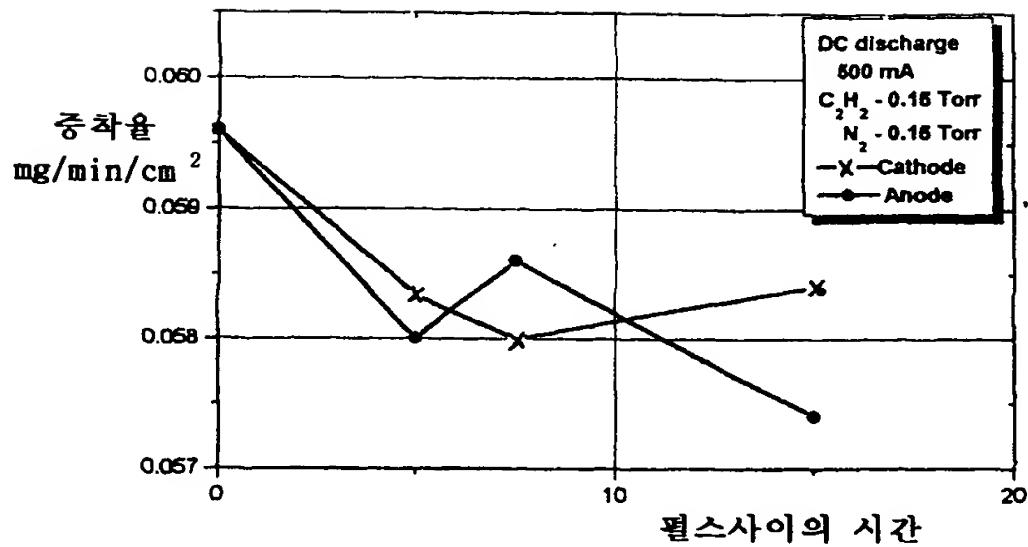


(c)

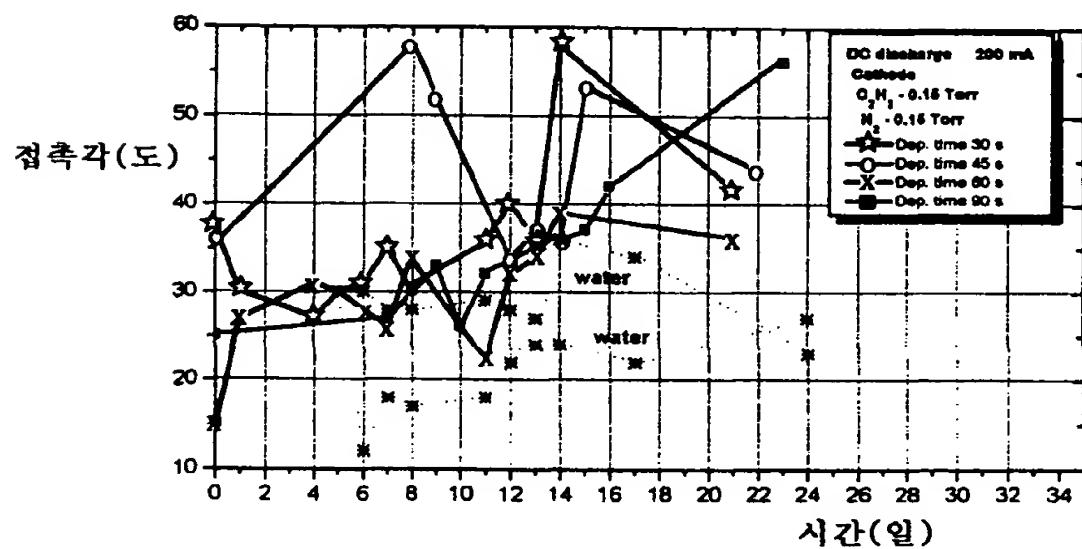
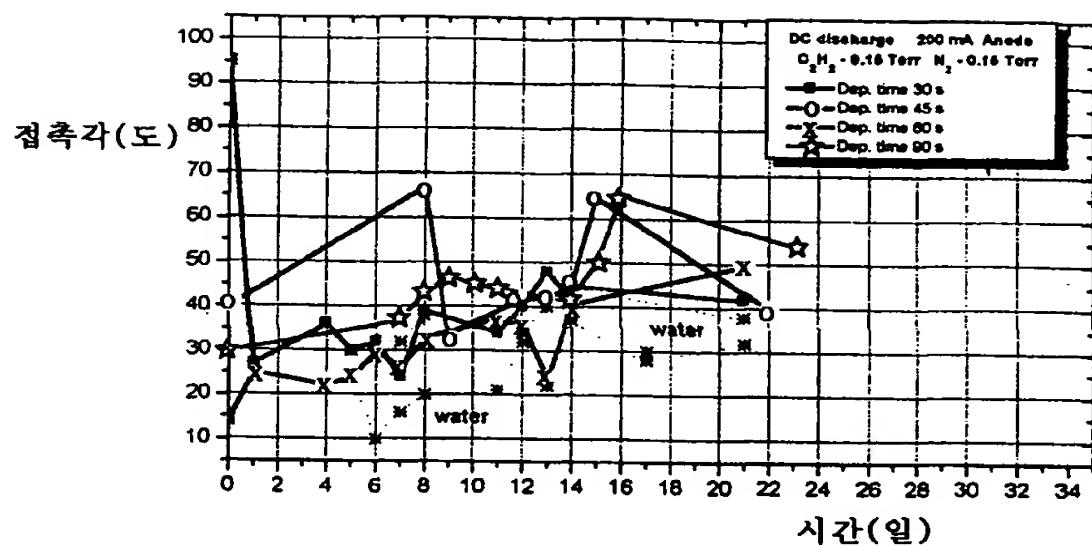
【도 16】



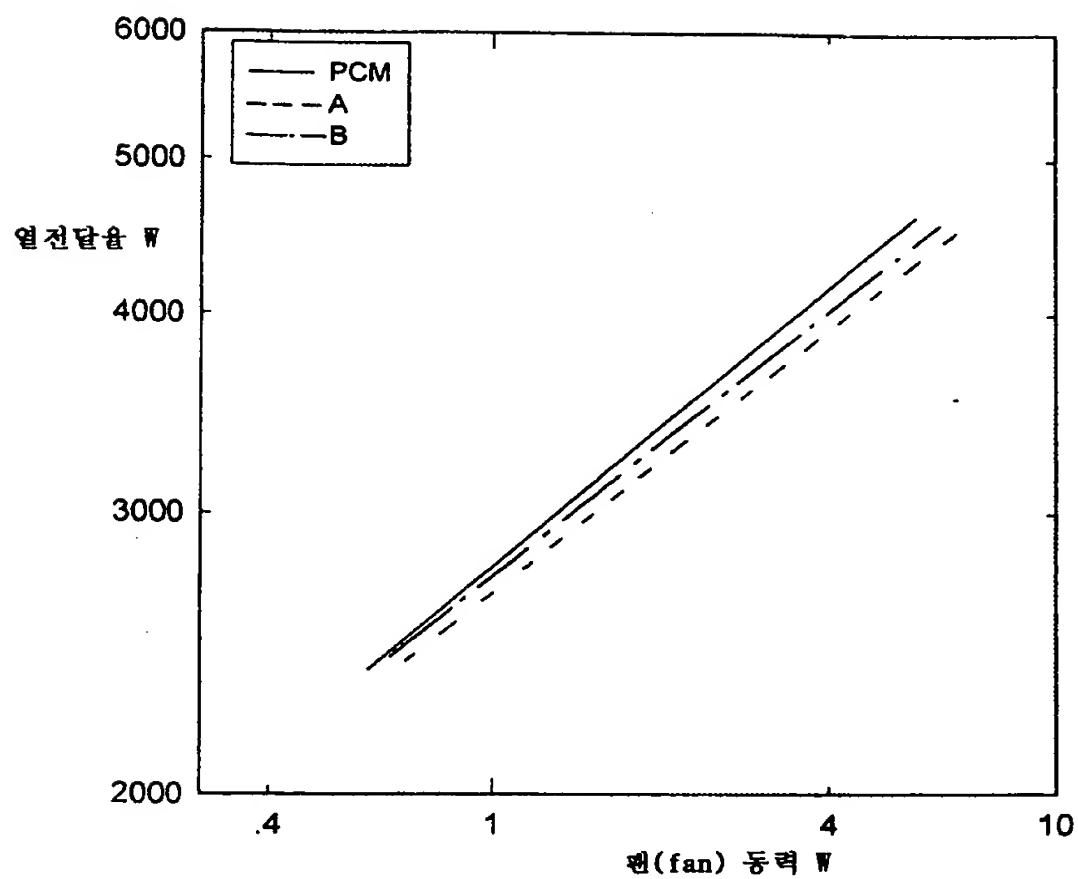
【도 17】



【도 18】



【도 19】



【도 20】

